# Nd<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>y</sub>(y < 3.0)中的自旋 相关电致电阻效应\*

#### 杨昌平\* 陈顺生 戴 琪 郭定和 王 浩

(湖北大学物理学与电子技术学院,铁电压电材料与器件湖北省重点实验室,武汉 430062) (2006年11月14日收到,2007年1月17日收到修改稿)

用固相反应法制备系列 Nd<sub>0.67</sub> Sr<sub>0.33</sub> MnO<sub>3</sub>(y = 3.00-2.80)多晶样品.样品输运性质表现出自旋相关电致电阻特征.对氧含量等于化学计量样品,在测量温度范围内电阻不随负载电流变化,*LV* 曲线符合线性欧姆定律.对氧含量低于化学计量样品,当高于某一特征温度时,电阻变化符合线性欧姆定律;但低于这一特征温度时,电阻大小与负载电流有关,*LV* 曲线偏离线性规律;在绝缘体-导体相转变点附近,样品电阻随负载电流增大而迅速减小,表现出巨大电致电阻效应.对于 y = 2.85 样品,当电流从 1  $\mu$ A 增加到 30  $\mu$ A 时,电致电阻接近 80%.这种自旋相关的电致电阻行为与氧含量和界面有很大关系.

关键词:钙钛矿结构锰氧化物,电致电阻效应,自旋相关界面输运,氧缺陷 PACC:7215G,7340,7390,7225

### 1.引 言

钙钛矿结构掺杂稀土锰氧化物  $R_{1-x}M_x$  MnO<sub>3</sub>( R 代表稀土元素 , M 代表碱土元素 )由于具备载流子 自旋高度极化和大的磁致电阻效应而成为自旋电子 学中一类非常重要的信息材料,是近年来凝聚态物 理中继高温超导铜氧化物后又一被着重研究的电子 强关联氧化物<sup>12]</sup>.自 20 世纪 90 年代早中期在薄膜 样品中发现庞磁电阻(colossal magnetoresistance,简 记为 CMR 效应以来,掺杂稀土锰氧化物得到了广 泛的研究,但过去主要集中在 CMR 效应研究上,包 括研究磁场、电流、电场、等静压、应力、光辐照、氧缺 陷、离子替代、同位素、界面、孪晶界、人为异质结构 (artificial heterostructure)、低维化、纳米复合等等各种 因素对 CMR 效应的影响<sup>3-8]</sup>. 与 CMR 效应的大量 研究相比,人们对掺杂稀土锰氧化物庞电致电阻 (colossal electroresistance,简记为 CER)效应的研究 相对较少.CER 效应指材料电阻随负载电流或电压 发生巨大变化,甚至跳变的行为 $R_{1-x}M_{x}$ MnO<sub>3</sub>本质 上是一强关联电子体系、晶格、电子自旋、轨道、电荷

人们对掺杂稀土锰氧化物电致电阻 (eletroresistance,简记为ER)效应的研究兴趣与发现 外加电场可以融化  $R_{1-x}M_x$ MnO<sub>3</sub>电荷有序态有关. 1997年, Asamitsu 等<sup>[10]</sup>在  $Pr_{0.7}Ca_{0.3}$ MnO<sub>3</sub>单晶块状样

等自由度之间存在耦合作用,这些耦合作用之间的 相互竞争导致锰氧化物出现复杂的磁、电热力学平 衡相图和各种电子有序态,如自旋有序、电荷有序、 轨道有序等<sup>[9]</sup>.  $R_{1-x}M_x$  MnO<sub>3</sub> 的另外一个特点是主导 其磁、电性质的三个主要相互作用(双交换作用、 Jahn-Teller(JT)电子-声子相互作用和自旋之间的反 铁磁耦合超交换作用(即 RKKY 相互作用))所决定 的电子基态不同 且三者之间的能量间隔很窄 通过 竞争达到的平衡是非稳定平衡,所以 R<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 化合物对外界扰动非常敏感,温度、磁场、电流(电 场、等静压、应力、光辐照等都会推动电子态的移 动、导致其物理性质发生显著变化、除强度量外、材 料的显微结构 如相界、晶界和薄膜样品所包含的异 质结构等界面因素因所处的能量状态与晶内不同, 对电子的输运性质也会产生很大影响 由于上述原 因致使掺杂稀土锰氧化物的 CER 效应变得非常 复杂

<sup>\*</sup> 湖北省杰出青年人才基金(批准号 2006ABB032)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail :cpyang@hubu.edu.cn

品中发现 除磁场外 很高的外加电场也能融化其电 荷有序态,导致 Pr0.7 Ca0.3 MnO3,从绝缘态到金属态的 转变.这种电流或电压诱导  $R_{1-x}M_x$  MnO<sub>3</sub> 电阻态发 生巨大跳变的开关效应因潜在的应用前景引起了人 们的极大兴趣,由于 CER 往往出现在从电荷有序绝 缘态到电荷无序金属导体的相转变过程中,且融化 块材样品的电荷有序态需要非常高的电压 相比之 下在薄膜样品中容易获得很高的电流密度 ,所以过 去主要集中在对  $R_{0.5} M_{0.5} MnO_3$  等包含电荷有序态 薄膜样品的研究上.在 R<sub>0.5</sub> Ca<sub>0.5</sub> MnO<sub>3</sub>(R = Nd, Gd, Y)  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  多晶膜<sup>111</sup>、包含异质结构的三层 膜<sup>12]</sup>、多层膜<sup>13]</sup>以及 LaCaMnO 单晶<sup>[14]</sup>、掺 Pr<sup>[15]</sup>和 Bf<sup>16</sup><sup>16</sup><sup>1</sup>的 LaCaMnO 多晶中都观察到 ER 行为.2005 年, 香港大学 Gao 研究小组<sup>[17,18]</sup>在 La<sub>0.7</sub> Ca<sub>0.2</sub> MnO<sub>3</sub> 薄膜 中发现,当负载电流超过某一临界电流密度值时会 在薄膜中诱导产生新的亚稳态,室温下在新产生的 亚稳态上,非常小的电流变化可以获得超过700% 的 CER ,并且在低磁场下非常小的电流变化也可以 导致其低场磁电阻发生显著变化[18].这表明作为 CMR 的替代, CER 材料比 CMR 材料在信息存储方 面具有更为优越的发展前景.

CMR 锰氧化物负载电流时 除因电流产生热量 的焦耳效应外还包括两个效应 :一是电流作用 包括 自旋极化的载流子自旋对样品磁矩引起的转动和负 载电流在样品中产生的局域磁场,另一方面是加载 在样品上的电场可以与电子轨道直接产生相互作用 或者通过与晶格相互作用改变样品的 JT 状态.CER 与 CMR 相比有相似的地方,但在很多方面表现不 同 主要反映在薄膜样品中 CER 通常表现出类玻璃 态(glassy)行为,如 I-V 曲线非线性、非对称性、I-V 曲线的回滞性、开关效应、记忆效应以及电阻弛豫行 为等.目前对稀土锰氧化物 CER 机制提出的模型主 要有五种(1)电荷有序绝缘态融化机制,处于电 荷/轨道有序的样品在非常大的电压负载下 ,由低能 态的有序绝缘相转变成电荷/轨道无序导电相<sup>10]</sup>. (2) 局域电流磁场机制,样品负载强电流时,在样品 中产生一个比较大的局域磁场 ,通过电流磁场改变 样品的磁状态,从而改变其电阻状态[14].(3)自旋注 入机制.当注入样品的电流是自旋高度极化的强电 流时 样品磁矩在载流子自旋的作用下产生转动 从 而改变样品的电阻状态<sup>[12]</sup>.(4)电场晶格耦合机制. 负载电场通过与晶格耦合而改变样品的 IT 状态 通 过改变 [T]作用间接改变样品的电阻状态[15].(5)相

分离渗流机制.样品同时包含电荷有序绝缘相和铁磁金属相,负载电流/电压通过改变两相的比例、形态、大小、渗流通路等显微结构形态而改变样品的电阻状态<sup>[19,20]</sup>.另外还有其他一些机制,如 Rao 等<sup>[11]</sup>提出的解除钉扎(depinning)机制等.但以上的模型和机制都只能部分地说明 CER 效应,目前对 CER 起源的认识尚存在分歧.本文中,我们报道在低电场和低电流密度条件下,氧含量低于化学计量的 $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_v$ 多晶系列样品中存在的 CER 现象.

#### 2. 实验方法

 $Nd_{0.67} Sr_{0.33} MnO_y$  ( y = 3.00 , 2.95 , 2.90 , 2.85 , 2.80)多晶系列样品用传统陶瓷制备方法获得.混料 之前 高纯 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 1000 ℃预烧 2 h 以除去其中的 CO<sub>2</sub>和水分,然后将高纯 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> 按所 需化学比例配料、经混合、研磨、压片成型后在1100 ℃煅烧2h.取出后再次经研磨、压片成型后,在1500 ℃高温经固相反应烧结生成具有钙钛矿结构的 Nd<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>x</sub>多晶样品.为最后得到接近化学计量 的 Nd<sub>0 67</sub> Sr<sub>0 33</sub> MnO<sub>3</sub> 样品 ,用铂金作衬底将经 1500 ℃ 烧结而成的粉料在空气中、900 ℃条件下煅烧 100 h 并以 100 ℃/h 的速度冷却到室温.为进一步获得低 氧含量样品 将一定量金属钽与上述多晶样品一起 放在真空硅试管中 然后加热至 900 ℃ 保温 24 h 后 冷却至室温,该过程中,钽作为吸氧材料使用,为减 小氧含量的相对误差,与钽共热多晶质量不超过3 g.用化学滴定法测定 Nd<sub>0.67</sub> Sr<sub>0.33</sub> MnO<sub>y</sub>( y < 3.0)中的 氧含量,样品制备细节详见文献[21], X射线分析 采用 DRON-3 型衍射仪(Cr-Kα辐射),用标准四引线 法测量样品电阻.

#### 3. 结果及讨论

在外加磁场下,掺杂稀土锰氧化物电阻在铁磁 居里点 T<sub>c</sub> 或金属-绝缘体相转变温度 T<sub>mi</sub>附近随磁 场增大而迅速减小,发生 CMR 效应.钙钛矿结构锰 氧化物的磁电阻分为两部分,一部分是反映化合物 体效应的内禀磁电阻,另一部分是与材料晶粒大小、 形态,特别是与界面(晶界和相界)有关的外禀磁电 阻<sup>[1]</sup>.这种与界面等显微结构有关的外禀磁电阻往 往在低磁场条件下随外加磁场的增大而迅速增加, 外加磁场与其矫顽力相等时,外禀磁电阻趋于饱和. 所以在多晶稀土锰氧化物中,其低场磁电阻效应主要由外禀磁电阻决定,与块材样品中的界面、薄膜样品中的异质结构等因素强相关.我们的实验发现,这种界面效应除引起低场 CMR 效应外,对锰氧化物的ER 效应也起到关键作用.这里定义 CER = [( $R - R_0$ ) $R_0$ ]×100%,其中 R 为样品在某一负载电流下的电阻, $R_0$  为负载电流最低时的电阻.

图 1 是  $\gamma = 3.00$  和  $\gamma = 2.85$  样品在不同测量电 流下,电阻率随温度的变化曲线,在每次测量过程 中 样品的负载电流保持不变,实验表明,在升温过 程中的电阻变化曲线与降温过程重合,对氧含量等 于化学计量的样品(γ=3.00,见图1(a)),在整个测 量温度范围内 不同负载电流下的电阻曲线重合 表 明样品电阻与负载电流无关,但对于氧含量低于化 学计量(γ=2.85)的样品,则出现两个特征温度:与 磁有序结构转变相关的温度 T<sub>b</sub>(约为 150 K)和金 属-绝缘体相变温度  $T_{\rm m}$ (约为 100 K).在  $T \ge T_{\rm b}$  区 间,不同负载电流的 R(T)曲线趋于重合,电阻表现 出与  $\gamma = 3.00$  样品相似特征.但当  $T \leq T_{\rm b}$  时,不同 负载电流下的 R(T)曲线在 Tb 出现分岔,电阻随负 载电流增加而迅速减小,且在 Tmi处减小最为显著. 当电流增大到一定值时,电阻不再随负载电流变化 (图1(b)).



图 1 不同负载电流下  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}$  MnO<sub>y</sub> 的电阻率  $\rho$  随温度 *T* 的 变化 (a) y = 3.00 (b) y = 2.85

为了更清楚地反映电阻因负载电流变化的 ER 效应,我们测量了恒定温度下样品负载电压随负载 电流变化的 *I-V* 特性曲线.对 y = 3.00 样品(图 2), 在高温 T = 278 K 和低温 T = 74 K 时, *I-V* 曲线均呈 直线,表现出线性欧姆特征,但对 y = 2.85 样品而言 (见图 3),在高温 T = 300 K, *I-V* 满足欧姆定律,但 当温度低于  $T_b = 150$  K 时(例如 T = 74 K), *I-V* 偏离 线性规律,电压变化随电流增加趋于平缓,出现 ER 效应.



图 2 氧含量等于化学计量的样品  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{y}(y = 3.00)$ 在 不同温度下负载电流  $I_{0}$  与电压 V 的关系 (a)高温下( $T \ge 172$  K)(b) 低温下(T = 74 K)

从以上实验可以看出,在  $Nd_{0.67} Sr_{0.33} MnO_y$  多晶 块材样品中出现 ER 效应需满足两个条件(1)氧含 量低于化学计量 y = 3.00,即样品中包含有氧缺陷; (2)温度需低于某一特定温度.这是因为对氧含量低 于化学计量的样品而言,氧空位主要在晶粒间的界 面上出现,导致界面处  $Mn^{4+}$  浓度减少,从而降低了  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  之间的双交换作用,减小了电子在 Mn 离 子之间通过"跳跃"迁移所需的动能.这时,晶界为绝 缘层,电子输运为" 隧穿"方式,样品的电导或电阻出 现非线性特征.同时电子穿越界面的隧穿机制与界 面处及晶粒内的磁序结构相关,晶界由于晶格和自 旋处于无序排列而具有比晶粒内部更高的化学势, 成为界面绝缘层的阻挡势垒<sup>[22]</sup>.对 y = 2.85的样品



图 3 氧含量等于化学计量的样品  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{y}$ (*y* = 2.85)在 *T* = 74 K时负载电流  $I_0$ 与电压 *V* 的关系 内插图为 *T* = 300 K 时的电流与电压关系

而言,当 $T > T_b$ 时,界面和晶粒均处于高温顺磁无 序状态,晶界处不出现阻挡势垒,所以LV曲线表现 为欧姆线性特征.但当 $T < T_b$ 时,由于界面处出现 磁有序的温度要比晶粒内部低<sup>[23]</sup>,所以当晶粒内部 出现磁有序时,界面仍处在磁无序状态,导致界面处 的能量比晶粒内要高,形成阻挡势垒,LV曲线表现 为非线性特征.当增加负载电流时,外加电场削弱 阻挡势垒,从而增加电子的隧穿概率和导电性,产 生如上所述的 ER 效应.类似 ER 行为在掺 Mg 的 LaMn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub>块材多晶系列中曾有过报道<sup>[24,25]</sup>.对 氧含量等于或高于化学计量样品而言,由于界面 Mn<sup>4+</sup> 浓度高 ,界面为导电体层 ,电子不以隧穿方式 通过界面 ,所以 *Ⅰ-V* 曲线仍保持线性欧姆特征.

与其他材料的 ER 效应相比 ,Nd<sub>0.67</sub> Sr<sub>0.33</sub> MnO<sub>x</sub>( y < 3.00) 多晶中出现的 ER 效应或类变阻器( varistorlike 行为有两个主要特征. 一是 ER 效应与电子在 界面处的自旋相关输运有关.这与非磁性氧化物 (如 ZnO)中出现的 ER 效应有本质差别,在 ZnO 中, 阻挡势垒是由电偶极子形成内部电场的肖特基 势,所以, L-V曲线的非线性与温度无关<sup>[26]</sup>.而在 Nd<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>2</sub>(*y* < 3.00)多晶中,阻挡势垒是由晶 粒内部和晶界处的磁序差别产生,与磁有序温度及 相邻晶粒之间的磁矩夹角有关,电子在界面处的输 运为自旋极化隧穿机制 ,所产生的 ER 为自旋相关 的 ER 效应. 二是在  $Nd_{0.67}$  Sr<sub>0.33</sub> MnO<sub>x</sub>( $\gamma < 3.00$ )多晶 中 很小的电流变化即可产生显著的电阻变化. 例如  $\eta \gamma = 2.85$ 样品,电流从 1  $\mu$ A 增加到 5  $\mu$ A 时,ER为40%,当电流增加到 30 µA时,ER达近 80%.这一点与在Pr<sub>0.7</sub> Ca<sub>0.3</sub> MnO<sub>3</sub> 等电荷/轨道有序 Mn 氧化物中发现的 ER 效 应 有 本 质 差 别. 在 Pr0.7 Ca0.3 MnO3 中 要产生 ER 效应需外加超过 1000 V的高电压以融化电荷有序态,促成从绝缘态到金 属态的转变<sup>[10]</sup>;对由电荷/轨道有序构成的薄膜样 品而言 要发生 ER 效应则要求在薄膜样品中注入 很高的电流密度<sup>11]</sup>.在 Nd<sub>0.67</sub> Sr<sub>0.33</sub> MnO<sub>y</sub>( y < 3.0)多 晶样品中 ER 效应是因电子在界面处的自旋极化隧 穿引起,所以所需负载电压、电流较小.

表1 样品 Nd<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>4</sub>(y=3.00 2.95 2.90 2.85 2.80)的晶格常数和晶胞体积

氧含量 a/nm b/nm c/nm	V/nm <sup>3</sup>
y = 3.00 5.44759(25) 5.46351(25) 7.69733(37)	229.09534
y = 2.95 5.46445(23) 5.44879(26) 7.70825(37)	229.51037
y = 2.90 5.46411(27) 5.45147(32) 7.73016(43)	230.26161
y = 2.85 5.47368(36) 5.46549(40) 7.74841(47)	231.80409
y = 2.80 5.48230(113) 5.48241(00) 7.75117(164)	232.97084

注:括号内为误差.

从以上实验分析可以看出,氧含量和界面结构 对 ER 效应有重要影响.为研究氧含量对样品结构 和性质的影响,我们对  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_y$  作了 X 射线 分析.表1列出了  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_y$ ( $y \leq 3.00$ )系列样 品晶格常数和晶胞体积随氧含量的变化.X 射线分 析表明,室温下所有样品均为正交畸变钙钛矿结构, 空间群为 *Pbnm*.从表 1 可看出,在掺杂浓度一定时, 氧含量的高低将会直接影响样品  $Nd_{0.67}Sr_{0.33}$  MnO<sub>y</sub> 的 晶格常数和晶胞体积.对 y = 3.00 的样品,晶胞体积 最小 随氧含量的减少,晶胞体积逐渐增大.这可能 是由于氧含量的减少导致  $Mn^{4+}$ 减少, $Mn^{3+}$ 相应增 加,而  $Mn^{3+}$  有比  $Mn^{4+}$  更大的离子半径的缘故. 并且,由于氧空位的存在导致邻近 Mn<sup>3+</sup>间和 A 位离子(或掺杂离子)间的相互排斥力增强<sup>[27]</sup>, Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup>之间的双交换作用减弱或消失,晶界的 导电性减小,电阻增大,绝缘性增强,从而材料的 ER 效应更明显,这已被实验所证实<sup>[20,28]</sup>.

为进一步研究界面对 ER 效应的影响,我们用 透射电子显微镜对 y = 2.85 的样品进行了分析.图 4 是用透射电子显微镜观察到的样品高分辨原子 像.从图 4 可以看到,晶粒1和晶粒2内晶格无缺陷 且有序致密排列,但晶粒的取向不同.在晶粒1与晶 粒2之间存在一层宽度在 4—6 nm 的界面层 A,这 与在 LaSrMnO 薄膜样品中用透射电子显微镜观察到 的晶界尺寸在量级上一致<sup>[22]</sup>.我们试图用电子能量 损失谱方法测定晶界处与晶粒内的氧含量差,由于 界面尺寸太小未能实现.从图4还可以看到,在晶界



图 4 Nd<sub>0.67</sub> Sr<sub>0.33</sub> MnO<sub>y</sub>( *y* = 2.85) 样品的透射电子显微镜高分辨 像区域 *A* 为晶粒 1 与晶粒 2 之间的晶界

处原子(原子团)密疏不均、杂乱无序排列.除这种晶格无序外,对Nd<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>y</sub>而言,界面处还存在自旋无序<sup>[23]</sup>.由于界面中存在的晶格和自旋无序以及无序对双交换机制的破坏,导致界面处的化学势升高,成为相邻晶粒间的阻挡势垒.电子从晶粒1到晶粒2的输运机制为自旋相关隧穿机制,晶粒与晶界组成类似于隧道磁电阻(tunneling magnetoresistance)薄膜中的磁性隧道结.当外加电场增大时,削弱了晶粒间的阻挡势垒,电子隧穿概率增大,电阻减小,从而产生如上所述的CER效应.

#### 4.结 论

低负载电流、电场下,在  $Nd_{0.67} Sr_{0.33} MnO_y$ (y < 3.00)多晶样品中观察到与 CMR 相似的 CER 现象. CER 现象出现需具备两个条件:一是氧含量低于化 学计量比,二是温度低于某一特征温度.对氧含量低 于化学计量比的样品,在特征温度  $T_b$  以上和  $T_b$  以 下表现出不同的电输运行为.当  $T > T_b$  时,样品的 I-V曲线表现为线性欧姆特征;当  $T < T_b$  时,样品的 电阻在  $T_{mi}$ 附近随电流的增大而迅速下降,产生显 著的 ER 效应.对 y = 2.85 的样品,当电流从 1  $\mu$ A 增 加到 30  $\mu$ A 时,在金属-绝缘体相变点  $T_{mi}$ 附近 CER 可达近 80%.

感谢中国科学院物理研究所饶光辉研究员在本文成文 过程中的帮助.

- [1] Ziese M 2002 Rep. Prog. Phys. 65 143
- [2] Imada M , Fujimori A , Tokura Y 1998 Rev. Mod. Phys. 70 1059
- [3] Liu J M, Wang K F 2005 Prog. Phys. 25 82 (in Chinese)[刘俊明、王克锋 2005 物理学进展 25 82]
- [4] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 Acta Phys. Sin. 54 379(in Chinese)[谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 54 379]
- [5] Coey M 2005 Nature Mater. 49
- [6] Feng J F, Zhao K, Huang Y H, Zhao J G, Han X F, Zhan W S, Wong H K 2005 Chin. Phys. 14 1879
- [7] Wang S B , Zhang J C , Cao G X , Yu J , Jing C , Cao S X 2006 Acta Phys. Sin. 55 367 (in Chinese)[王仕鹏、张金仓、曹桂新、俞 坚、敬 超、曹世勋 2006 物理学报 55 367]
- [8] Kou Z Q , Ma X , Di N L , Li Q A , Cheng Z H 2005 Chin . Phys .
  14 1896
- [9] Tokura Y, Tomioka Y 1999 J. Magn. Magn. Mater. 200 1

- [10] Asamitsu A, Tomioka T, Kuwahara H, Tokura Y 1997 Nature 388 50
- [11] Rao C N R , Raju A R , Ponnambalam V , Parashar S 2000 Phys. Rev. B 61 594
- [12] Sun J Z 1999 J. Magn. Magn. Mater. 202 157
- [13] Tsoi M, Jansen A G M, Bass J, Chiang W C, Seck M, Tsoi V, Wyder P 1998 Phys. Rev. Lett. 80 4281
- [14] Markovich V, Rozenberg E, Yuzhelevski Y, Jung G, Gorodetsky G 2001 Appl. Phys. Lett. 78 3499
- [15] Ma Y Q , Song W H , Dai J M , Zhang R L , Yang J , Zhao B C , Sheng Z G , Lu W J , Du J J , Sun Y P 2004 Phys. Rev. B 70 054413
- [16] Sun J R , Gao J , Kang L 2002 Appl . Phys . Lett . 81 508
- [17] Gao J , Hu F X 2005 Appl . Phys . Lett . 86 92504
- [18] Gao J, Hu F X 2005 J. Appl. Phys. 97 706

- [19] Zhao Y G , Wang Y H , Zhang G M , Zhang B , Zhang X P , Yang C X , Lang P L , Zhu M H , Guan P C 2005 Appl. Phys. Lett. 86 122502
- [20] Zhang X P , Xie B T , Xiao Y S , Yang B , Lang P L , Zhao Y G 2005 Appl. Phys. Lett. 87 72506
- [21] Yang C P , Morchshakov V , Huang Y L , Troyanchuk I O , Bärner K 2003 Physica B 337 287
- [22] Gross R, Alff L, Buchner B, Freitag B H, Hofener C, Klein J, Lu Y, Mader W, Philipp J B, Rao M S R, Reutler P, Ritter S, Thienhaus S, Uhlenbruck S, Wiedenhorst B 2000 J. Magn.

Magn. Mater. 211 150

- [23] Vertruyen B , Cloots R , Rulmont A , Dhalenne G , Ausloos M , Vanderbenden P 2001 J. Appl. Phys. 90 5692
- [24] Philip J , Kutty T R N 2002 Mater . Chem . Phys . 73 220
- [25] Philip J, Kutty T R N 2001 Appl. Phys. Lett. 79 211
- [26] Levinson L M , Philipp H R 1975 J. Appl. Phys. 46 1332
- [27] Abdelmoula N , Guidara K , Rouhou A C , Dhahri E , Joubert J C 2000 J. Solid Chem. 151 140
- [28] Bärner K 2005 New Trends in the Characterization of CMR-Manganites and Related Materials (Kerala : Research Signpost ) p223

## Spin-dependent electroresistance in $Nd_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{y}(y < 3.0)^{*}$

Yang Chang-Ping<sup>†</sup> Chen Shun-Sheng Dai Qi Guo Ding-He Wang Hao (Key Laboratory of Piezoelectric Ceramics Materials and Apparatus of Hubei Province, Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China) (Received 14 November 2006; revised manuscript received 17 January 2007)

#### Abstract

Spin-dependent electroresistance (ER) was observed in polycrystalline  $Nd_{0.67} Sr_{0.33} MnO_y$  (y = 3.00, 2.95, 2.90, 2.85, 2.80) samples , which were synthesized by solid-state reaction. For the sample with stoichiometry y = 3.0, the *I-V* characteristic shows ohmic linearity over the whole range of measuring temperature. For the samples with oxygen-deficiency , i.e. y < 3.0, *I-V* curve is linear when temperature is above a certain point , similar to the case of y = 3.0. However , the electric resistance strongly depends on load current , decreasing remarkably with increasing current load when temperature falls below the critical temperature. For the sample of y = 2.85, the ER ratio reaches 80% when the load current increases from 1 to 30  $\mu$ A. The spin-dependent ER effect should be strongly related with the oxygen-deficiency and grain boundary effect.

Keywords : perovskite manganites , electroresistance effect , spin-dependent interface transport , oxygen-deficient PACC : 7215G , 7340 , 7390 , 7225

<sup>\*</sup> Project supported by the Outstanding Youth Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2006ABB032).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail : cpyang@hubu.edu.cn